

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-031525

(43)Date of publication of application : 18.02.1985

(51)Int.Cl.

C08G 63/26
C08G 63/60

(21)Application number : 58-139867

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1983

(72)Inventor : KOBAYASHI TAKUMA
KITAGAWA HIRONOBU
KOBAYASHI SHIGEO
HIKIJIRI HIDEO

(54) PRODUCTION OF HIGH-VISCOSITY POLYESTER BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To form the titled copolymer having excellent heat resistance and light resistance, a high m.p. and a high melt viscosity and being easily used in not only injection molding but also extrusion molding, by polymerizing a specified polyester block copolymer in a solid phase.

CONSTITUTION: A crystalline aromatic polyester (e.g., hydroxyl group-terminated polyethylene terephthalate of an MW \geq about 5,000) is copolymerized with a lactone (e.g., ϵ -caprolactone) at a temperature (\geq about 270° C) higher than the m.p. of the formed copolymer. The resulting polyester block copolymer (lactone content of about 5W95wt%) is further polycondensed in a solid phase in a high vacuum at about 100W200° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-31525

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 63/26
63/60

識別記号

庁内整理番号

6537-4J
6537-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 高粘度ポリエステル型ブロック共重合体の製造法

⑯ 特 願 昭58-139867

⑰ 出 願 昭58(1983)7月29日

⑱ 発 明 者	小 林	琢 磨	大津市日吉台4丁目8番9号
⑱ 発 明 者	北 川	広 信	大津市堅田2-1番3-70号
⑱ 発 明 者	小 林	重 夫	大津市滋賀里2丁目3番地の27
⑱ 発 明 者	引 尻	英 雄	大津市堅田2丁目1番2号
⑰ 出 願 人	東洋紡績株式会社		大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

高粘度ポリエステル型ブロック共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて得られ^てるポリエステル型ブロック共重合体を固相の状態で重合することを特徴とする高粘度ポリエステル共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高粘度ポリエステル型ブロック共重合体の製造法に関するものである。

結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させて得られたゴム状弾性を有するポリエステル型ブロック共重合体は優れたゴム状弾性特性を有し、耐光性、耐熱性の良さ等の為に種々の用途に最近興味を持たれている素材である。芳香族ポリエステルとラクトンを反応させる方法としては、結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させ

る方法(特公昭48-4116号)や結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させ、得られたブロック初期重合体に多官能アシル化剤を反応させ、鎖延長を行なう方法(特公昭48-4116号)等が知られている。しかしながら得られるポリマーの粘度や強度が低いことなどからその用途にも限界がみられる。例えば、射出成形等の用途では、粘度が低いため、バリが多発し、よい成形品が得にくい。

一方、ポリエステルの高粘度のポリマーを得る方法としては、高温で溶融状態、高真空下で長期間縮重合反応を続ける方法は以前から知られている。この方法では、粘度の向上が認められるが、融点が著しく低下する。

本発明者らは、芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させて得られるポリエステルブロック共重合体の粘度を向上すべく、鋭意研究を続けた結果本発明に至つたのである。

すなわち、本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させ^{て得られ}るポリエステルブロック

共重合体を固相の状態で重合することを特徴とする高粘度ポリエステル共重合体の製造方法である。

本発明の重合体は、耐熱性、耐光性に優れ、高い融点を有しており、又溶融粘度が高く、強度も大きいので、射出成形のみならず、押出し成形にも容易に利用でき、ポリエステルブロック共重合体の用途を大巾に拡げるものである。又本発明の高粘度ポリエステル共重合体は、通常のポリエステルブロック共重合体と比べて引張強度にも優れている。

本発明におけるポリエステルブロック共重合体は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類の反応により得られる。結晶性芳香族ポリエステルとは主としてエステル結合又はエステル結合とエーテル結合とを含むポリマーであつて、少なくとも一種の芳香族基を主たる繰返し単位に有し、分子末端に水酸基を有するもので、成形用材としては、好ましくは分子量5000以上のものである。なお接着剤、コーティング材としては分子量5000以下のポリエステルでもよい。

好ましく、その他エナントラクトン、カプリロラクトンなども用いられるが、ラクトン類を2種以上同時に用いることもできる。

本発明に使用されるポリエステル弾性体を得るため、結晶性ポリエステルとラクトン類を反応する際、無触媒でもよいし、触媒を用いてもなんら本発明を無効にするものではない。ポリエステルブロック共重合体中、ラクトンの含有量は5~95重量%、好ましくは20~70重量%である。

反応温度は通常270℃以下で生成する共重合ポリエステルの融点以上の温度である。これは芳香族ポリエステルの種類、さらにラクトンとの組成比により異なることは勿論である。

本発明では、上記ポリエステル弾性体をさらに固相の状態で縮重合することにより高粘度のポリエステル弾性体を得る方法からなる。反応温度は共重合ポリエステル弾性体が常に固体状態を保てる温度であることが必要である。通常220℃以下100℃以上、上記ポリエステル弾性体の融点の^{低い}基により異なることは勿論である。

好適な具体例を挙げると、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのホモポリエステル、ポリエチレンオキシベンゾエート、ポリ-p-フェニレンビスオキシエトキシテレフタレートなどのポリエステルエーテル、主としてテトラメチレンテレフタレート単位又はエチレンテレフタレート単位からなり、他にテトラメチレン又はエチレンイソフタレート単位、テトラメチレン又はエチレンアジペート単位、テトラメチレン又はエチレンセバケート単位、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート単位、テトラメチレン又はエチレン-p-オキシベンゾエート単位などの共重合成分を有する共重合ポリエステル又は共重合ポリエステルエーテルなどである。テトラメチレンテレフタレート単位又はエチレンテレフタレート単位は60モル%以上であることが好ましい。

ラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトンが最も

本発明により得られたポリエステル共重合体は、結晶性^{高い}高融点で溶解^難紡糸、フィルム成形、射出成形、押出し成形などが容易であり、元のポリエステルブロック共重合体と比較して、高粘度で高強度であり成形品として優れた特長を有する。

以下に実施例でもつて、本発明の効果を詳細に説明するが、本発明が、これでもつて限定されるものではない。なお実施例において、各物性は以下の要領に従つて測定した。

(1) 引張強伸度

ヒートプレスにてチップを2mm厚の平板に成形、ダンベル状3号形試験片を打ち抜き、毎分50mmの速さで伸長し、破断したときの荷重(4)を初期断面積(4)で除した値を強度(kg/cm²)とし、破断するまでの試料の伸びの原試料長に対する割合を伸度(%)とした。

(2) 融点

パーキン-エレマー社製の差動走査熱量計を用い200℃/分で昇温したときの吸熱ピークを融点とした。

(b) 還元比粘度

次の条件下にて測定

溶媒：フェノール／テトラクロロエタン 重量比 6/4

濃度：5.0 mg / 2.5 ml

温度：30℃

製造例 1

ポリテトラメチレンテレフタレート 70 kg、ε-カプロラクトン 30 kg を反応容器にとり、窒素ガスバージ後、230℃で攪拌しながら2時間溶融反応させた。次に真空下で30分間未反応ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステル弾性体は還元比粘度1.16であつた。また引張破断強度は315 kg/cm²、引張破断伸度は743%であつた。

実施例 1

製造例1で得られたポリエステル弾性体チップ5kgを回転式真空ドライヤー（楠木機械製作所製）に入れ、所定の温度で、高真空下（1 Torr 以下）で所定時間回転しながら反応させた。得られたポリマーの融点及び還元比粘度を測定した。

比較例 1

製造例1で得られたポリエステル弾性体チップ5kgをオートクレーブに入れ、高真空下（1 Torr）230℃に加熱反応した反応系は10分後に均一溶融状態になり、以後同温度で溶融反応を続け、6時間反応したときのポリマー融点及び粘度を測定した。

第 1 表

	テストNo	処理温度	処理時間	還元比粘度	融点
ブランク		—	—	1.160	208℃
実施例-1	1	160℃	6 Hr	1.213	208
	2	160	13	1.266	208
	3	160	30	1.302	208
	4	180	6	1.260	208
	5	180	13	1.333	208
	6	180	30	1.386	208
	7	200	6	1.353	208
	8	200	13	1.415	208
比較例-1	9	230	6	1.220	202

実施例 2

実施例1、比較例1で得られたチップを100℃で1.6 hr真空乾燥後、引張強伸度測定法に従つて、強伸度の測定を実施した。又引裂強度も測定した。

第 2 表

	テストNo	引張破断強度	引張破断伸度	引裂強度
ブランク		315 kg/cm ²	743 %	124 kg/cm ²
実施例-1	2	358	734	131
	5	363	728	134
	8	366	716	139
比較例-1	9	348	738	128

第1表及び第2表から明らかなように、本発明により得られたポリエステルブロック共重合体は、溶融状態で重合したものと比較し、高融点、高強度等のすぐれた物性を示す。